

LC 9 : Réactions péricyclique

Leçon présentée par Naia

Élément imposé : Diels-Alder

Niveau : L2

Prérequis :

- Mécanismes (L1)
- Intermédiaire réactionnel Etat de transition (L1)
- Cinétique chimique, constante de réaction (L1)
- Notion de réaction stéréospécifique-sélective, régiosélectivité (L1)
- Chimie orbitalaire Interaction entre orbitales qui régit la réactivité (L2)
- Contrôle cinétique (stérique, frontalier, de charge), contrôle thermodynamique (L2)

Difficultés :

- Nouveau type de réaction
- Vision dans l'espace
- Assimiler les nombreuses propriétés de la D-A

Séquence pédagogique

- TD Sélectivité de la D-A, synthèse faisant intervenir la D-A, Rétrosynthèse faisant intervenir la D-A
- Activité numérique : prévision de la réactivité du
- TP D-A entre le (E,E)2,4-hexanedièn-1-ol et l'anhydride maléique.

Objectifs :

- Connaître le nouveau mécanisme de réaction
- Connaître les propriétés d'une réaction de D-A
- Etre capable de donner les produits majoritaires obtenus sous contrôle cinétique

Fosset PC/PC* p920, Clayden chap 34, ICO (p243) Matériel : modèle moléculaire, HuLis

Choix de se focaliser uniquement sur la D-A donc en L2, 1ere réaction péricyclique vue et les autres en L3.

Exemple fil rouge : réaction entre le propénoate de méthyle et le penta-1,3-diène

Introduction

On met de côté tout ce qu'on a vu en chimie organique et on voit un nouveau type de réaction.

1 Présentation de la Diels-Alder

1.1 Un nouveau type de réaction

Toutes les réactions qu'on a vu jusqu'aujourd'hui font partie des réactions ioniques : on a un électrophile et un nucléophile et ces espèces nous permettent de qualifier la réaction. Les électrons passent de nucléophiles en électrophiles en plusieurs intermédiaires : ex d'une cyclisation (lactone)

Ici, si on cherche le nuc et l'élec entre l'éthylène et le butadiène, on ne trouvera pas !

C'est une réaction en une étape.

Le mécanisme est donné par des molécules aux C colorés. Les électrons se déplacent sur le cycle pour donner le cyclohexène. L'état de transition présente les électrons délocalisés.

Cette réaction fait partie des réactions **péricycliques**.

Def : réaction **concertée**, dont **l'état de transition est cyclique** et sur lequel sont **délocalisés** tous les électrons des liaisons affectées par le mécanisme.

La réaction de D-A est un cas particulier de réaction péricyclique.

1.2 Propriétés de la Diels-Alder

Découverte en 1938, PN en 1950 par Diels et Alder.

C'est une **cycloaddition** : Formation d'un cycle à partir de 2 molécules insaturées.

On a un diène(s-cis) qui apporte 4 électrons pi réagit avec le diénophile qui en apporte 2. On forme une nouvelle liaison pi et deux nouvelles liaisons sigma.

Comment se fait l'approche ? Approche **supra-supra**. à retenir : par deux plans superposés.

La D-A est donc une cycloaddition [4+2].

On se concentre désormais sur le penta-1,3-diène et le propénoate de méthyle. On voit qu'on a plein de produits possibles *Dessiner les 8*, parlons de sélectivité.

2 Sélectivité

Pour s'y intéresser, on a besoin de savoir que la D-A est une réaction sous contrôle cinétique orbitalaire.

2.1 Régiosélectivité

Rappel de l'hypothèse de Fukui : sous contrôle cin orbitalaire, on considère les orbitales frontalières.

On regarde sur orbimol les énergies des HO et BV et on compare les énergies d'interaction. On sélectionne l'écart énergétique le plus faible.

L'écart énergétique le plus faible est entre la HO du diène et la BV du diénophile.

Très souvent le cas mais pas toujours, dans le cas inverse on parlera de D-A à demande inverse.

Pour la régio, on fait interagir les gros avec les gros. On a donc un régio isomère majoritaire : la réaction est **régiosélective**.

2.2 Stéréosélectivité

2.2.1 Diastéréosélectivité

De quel côté le diénophile arrive-t-il ? ENDO, EXO qui donnent un diastéréoisomère.

Produit ENDO : interactions orbitales stabilisantes. On stabilise l'état de transition donc on abaisse son énergie. On remarque que le produit EXO est le plus stable donc on contrôle thermo c'est le maj.

règle de l'ENDO : sous contrôle cin, le pdt maj est endo

On en déduit donc que la réaction est diastéréospécifique.

2.3 Enantiosélectivité

Par dessus ou par dessous ? Même profil réactionnel : on a équi probabilité donc la réaction n'est pas énantio sélective.

On a donc restreint le panel de produits de 8 à 2. Les produits sont optiquement actifs mais mélange racémique donc inactif.

3 Modélisation de la réactivité

Fosset p920 : On établit la **Règle de l'Alder**.

Conclusion

On a découvert les péricycliques et on s'est attardés sur la D-A.

Question :

- Sur la 1ere D-A, est-ce que le produit maj se fait ? Le diène réagit sur lui-même. Pourquoi plus qu'avec l'éthylène? Probablement niveau des OM.
- Choix de ne pas avoir parlé d'appauvrissement ou d'enrichissement ? Pour le cours d'après : grand 3 sur la réactivité, on s'intéresse au diénophile et variation de la constante de réaction
- Comment on calcule les énergies de HO et BV ? Schro puis approx de B-O, orbitalaire. Dans un système polyatomique, cloa. On se place dans la méthode de Huckel simple.
- Choix de passer de orbimol à HuLis ? Diversifié d'outils car tout est faisable sur HuLis, énergies sur les alpha, beta. Orbimol est une base de donné.
- Orbimol ne donne pas la conformation s-cis. Si on le remet dans notre conformation, on a quoi ?
- En intro, deux autres péricycliques? Electrocyclisation, sigmatropique et la n-réaction
- d'autres cyclo addition ? pas forcément 4+2, antara aussi. Wittig controversée.
- des pi4 et pi2 sans diène et diénophile. Chimie clic dipolarophile, azoture
- En thermo. D-A endo ou exoth ? On chauffe pour la thermo ou pour la cin ? Exoth car on casse deux pi et on forme deux sigma
- Preuve que c'est régio sélectif ? chiffre? Bcp d'hypothèses théo, comment les justifier ? Le produit est simple à trouver comme données avec deux groupes particuliers
- Dans les difficultés, vision dans l'espace, autre approche pour le montre ? Modèle moléculaire ou prendre du temps sur l'état de transition et montrer le prooduit
- On présente le mécanisme de flèche, adapté en cycloaddition ? Pourquoi choisir de mettre des flèches ? Revenir à des choses que les étudiants connaissent et vision d'où vont les liaisons. On peut faire tourner les flèches dans les deux sens.
- Dans un exemple non symétrique, comment vont les flèches? On part du diène (HO donc orbitales pleines) et on peuple les non pleines. On fait intervenir en premier les grosses orbitales.
- Comment prévoir la taille des lobes sans HuLis? on dessine les formes mésomères
- comment repérer le diène et le diénophile, calculer le nombre d'électrons pi, remplir le diagramme orbitalaire, repérer les OF, regarder les coefficients.
- Premier exemple en terme de réaction ionique, le plus pertinent, difficultés ? Beaucoup d'intermédiaires, exemple de cyclisation mais possible de présenter une substitution nucléophile. On identifie un site et non une espèce nuc, élec.
- Progression péda. que mettre dans la suite de la L2 ? réactions de wittig, HWE, SNAr. En L3 on ferait les péricycliques, les protections/déprotections, catalyse.
- ICO = introduction à la chimie orga (Drouin) : courbes cinétiques ENDO/EXO

Retour

-